

0- 785222

На правах рукописи

**БУРГАНОВ РЕНАТ ТАБРИЗОВИЧ**

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ Н-БУТИЛЛИТИЯ**

**02.00.06 –Высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

**Казань – 2010**

Работа выполнена в Научно-технологическом центре ОАО "Нижнекамскнефтехим" и Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет». (ГОУ ВПО КГТУ)

Научный руководитель:	кандидат химических наук Ахметов Ильдар Гумерович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Давлетбаева Ильсия Муллаяновна  доктор химических наук, профессор Захаров Вадим Петрович
Ведущая организация:	ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева (НИИСК), г. Санкт-Петербург

Защита состоится «22» декабрь 2010 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «03» ноябрь 2010 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000681087

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.Н. Черезова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Использование литийсодержащих иницирующих систем позволяет синтезировать полибутадиен с различными молекулярными параметрами и широко варьировать конфигурационно-изомерный состав полимера. Одной из основных областей применения полибутадиена является модификация полистирола с целью придания композиции ударной вязкости. Расширение границ применения ударопрочного полистирола приводит к повышению требований, предъявляемых, в том числе и, к бутадиеновому каучуку. Основными из них являются: заданная микроструктура (содержание 1,2-звеньев: 11-18 % масс.); вязкость по Муни (40-60 ед. Муни); растворная вязкость ( $\eta$ , вязкость 5 % раствора каучука в толуоле: 150-200 мПа·с); низкое содержание гель-фракции (менее 0,02 % масс.).

В промышленном масштабе в качестве иницирующих систем описано использование литийалкилов, модифицированных такими донорами электронов как тетрагидрофуран, тетраметилэтилендиамин и т.д. Известно также, применение алколюлятов щелочных металлов или их композиций с донорами электронов. Такие системы позволяют проводить полимеризацию бутадиена с высокой скоростью, эффективно управлять молекулярными параметрами и микроструктурой. Однако, в указанных случаях нерешенными остаются вопросы подавления процессов образования гель-фракции и получение полимера с заданной конфигурацией макромолекул. Также, необходимо отметить низкую технологичность углеводородных растворов алколюлятов щелочных металлов, которые образуют ассоциаты и выпадают в осадок. Указанных недостатков лишены полифункциональные смешанные алколюляты натрия и магния. Вместе с тем, их использование приводит к изменению ранее установленных закономерностей процесса полимеризации бутадиена.

В этой связи актуальным является установление основных закономерностей и количественных характеристик процесса полимеризации бутадиена с использованием иницирующих систем на основе н-бутиллития (НБЛ), модифицированного полифункциональными смешанными алколюлятами натрия и магния.

**Цель работы.** Изучение процесса полимеризации бутадиена с использованием модифицированной иницирующей системы на основе н-бутиллития. Определение условий полимеризации, обеспечивающих получение полибутадиена с комплексом свойств, оптимальным для его применения при получении ударопрочного полистирола.

Для достижения этой цели были определены следующие задачи:

1. Исследование основных закономерностей процесса полимеризации бутадиена в присутствии иницирующей системы на основе НБЛ, модифицированного полифункциональными алколюлятами натрия и магния.

2. Выбор оптимальных условий, обеспечивающих получение полибутадиена с заданным комплексом свойств.

3.Получение и испытание опытно-промышленных партий полибутадиена при производстве ударопрочного полистирола.

**Научная новизна.** Впервые исследован процесс полимеризации бутадиена с использованием иницилирующей системы на основе н-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния. Установлены кинетические закономерности процесса полимеризации, особенности формирования микроструктуры и молекулярно-массовых характеристик полибутадиена в зависимости от условий синтеза, содержания модификатора и агентов передачи цепи в реакционной среде.

Установлено, что модификация НБЛ полифункциональными алкоголятами натрия и магния приводит к разрушению ассоциатов литийорганического соединения. Повышение концентрации модификатора в системе приводит к переходу активных центров полимеризации из состояния контактных ионных пар в сольватно-разделенные ионные пары и свободные ионы.

Показано, что процесс полимеризации бутадиена с использованием иницилирующей системы на основе н-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния, осложнен реакциями ограничения роста цепи мономером и растворителем.

**Практическая ценность.** Разработан процесс получения полибутадиена с использованием иницилирующей системы на основе н-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния, обеспечивающий:

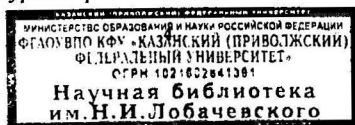
- возможность проведения полимеризации в непрерывном режиме и пробегом полимеризационных реакторов не менее 250 часов;
- низкое (не более 0,02 % масс.) содержание гель-фракции;
- эффективное регулирование растворной вязкости полимера.

На ОАО "Нижнекамскнефтехим" проведены промышленные испытания по получению и применению опытных партий полибутадиена в производстве ударопрочного полистирола, соответствующего лучшим мировым образцам.

**Апробация работы.** Результаты работы обсуждались на следующих научных конференциях: XIII Международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии" (г. Москва. 2007), на XV Международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии" (г. Москва. 2009), на второй Всероссийская научно-техническая конференция «Каучук и резина-2010» (г.Москва, 2010 ).

**Публикации работы.** По теме диссертации опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК и 4 тезиса докладов, получен патент РФ.

**Объем и структура работы.** Общий объем диссертации составляет 184 стр. машинописного текста, включающих 32 таблицы и 46 рисунков. Список литературы содержит 267 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения.





*Автор выражает глубокую признательность и благодарность профессору д.т.н. Глуховскому В.С., д.х.н. Козлову В.Г. и к.ф.-м.н. Махиянову Н. за участие в обсуждении результатов работы и ценные советы.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели исследований, и дается краткий обзор содержания глав диссертаций.

**Глава 1** представляет собой обзор работ отечественных и зарубежных авторов по теме диссертации. На основе анализа литературного материала сформулированы основные задачи исследований, определены научные и практические аспекты диссертационной работы.

В **главе 2** представлены характеристики исходных продуктов и материалов, описание и схема лабораторной установки полимеризации (рис.1), методы анализа и исследования исходных и конечных продуктов.

Процесс полимеризации бутадиена-1,3 в среде *n*-гексана и толуола под действием иницирующей системы на основе *n*-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголями натрия и магния (далее модификатор), проводился в полимеризационном реакторе периодического действия. Реактор представляет собой цилиндрическую камеру, снабженную перемешивающим устройством, рубашкой для поддержания заданной температуры и приспособлениями для отбора проб полимера. В емкость поз.1 вводилось расчетное количество растворителей: *n*-гексана и толуола. Перед подачей мономера в емкость поз.1 растворитель захлаживали путем подачи в рубашку рассола с температурой минус 15 °С. После охлаждения *n*-гексана до температуры минус 5 °С, из баллона поз.2 через осушитель с оксидом алюминия поз.3, вводили расчетное количество бутадиена-1,3. Далее полученный раствор бутадиена в *n*-гексане через осушитель поз.4 передавливали в емкость поз.5. Затем в емкости поз.5 создавали избыточное давление 0,1 МПа и подавали рассол в рубашку для предотвращения испарения бутадиена.

Приготовление растворов модификатора и катализатора – *n*-бутиллития осуществляли в сосудах Шленка, с последующим их вводом в емкости поз.8 и поз.7. соответственно.

Процесс полимеризации бутадиена-1,3 проводили в изотермическом режиме под избыточным давлением 0,5 МПа. Раствор бутадиена в *n*-гексане из емкости поз.5 в количестве 1 дм<sup>3</sup> насосом поз.11 вводили в реактор поз.6. После чего в реактор поз.6 из емкости поз.8 насосом поз.14 подавали заранее приготовленный раствор модификатора в толуоле. Затем полимеризацию инициировали заранее приготовленным раствором *n*-бутиллития, который вводился в реактор поз.6 насосом поз.13 из емкости поз.7

Для поддержания заданной температуры в рубашку реактора поз.6 подавался теплоноситель из термостатов поз.9,10.



Первый этап работы был посвящен исследованию основных закономерностей процесса полимеризации бутадиена в присутствии изучаемой литийсодержащей иницирующей системы при различных условиях.

На втором этапе работы проведены опытно-промышленные испытания по производству бутадиенового каучука с использованием иницирующей системы модификатор - НБЛ с последующим применением полученных партий полибутадиена при производстве ударопрочного полистирола.

**Состав иницирующей системы** является основным параметром при получении полибутадиена с заранее заданным комплексом свойств. Поэтому, на начальном этапе исследований было изучено влияние мольного соотношения модификатор : НБЛ на характеристики процесса и свойства образующегося полимера. Зависимости конверсии мономера от времени полимеризации при варьировании мольного соотношения модификатор : НБЛ в диапазоне 0,10 : 3 свидетельствуют о фронтальном иницировании процесса полимеризации бутадиена. Наиболее интенсивный рост конверсий наблюдается на начальном этапе процесса, далее рост замедляется с последующим выходом конверсионных кривых на плато.

При одинаковом времени полимеризации более высокий выход полимера соответствует максимальному содержанию модификатора в системе, снижение концентрации модификатора приводит к симбатному изменению конверсии мономера. Исключение составляет процесс полимеризации бутадиена при мольном соотношении модификатор : НБЛ равном 0,05 : 1, при котором наблюдается индукционный период продолжительностью 1-2 минуты и относительно низкая конверсия мономера (рис. 2).

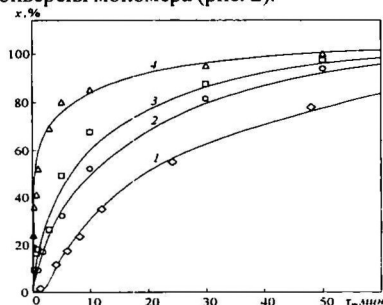


Рис.2 - Зависимость конверсии бутадиена  $x$  от продолжительности полимеризации  $\tau$ , при различных мольных соотношениях модификатор : НБЛ: 0,05:1 (1), 0,1:1 (2), 1:1 (3) и 3:1 (4). Условия полимеризации:  $C_{\text{НБЛ}} = 0,00021$  моль/л;  $C_{\text{м}} = 1,3$  моль/л;  $T_p = 70$  °C

Первый этап работы был посвящен исследованию основных закономерностей процесса полимеризации бутадиена в присутствии изучаемой литийсодержащей иницирующей системы, при различных условиях.

На втором этапе работы проведены опытно-промышленные испытания по производству бутадиенового каучука с использованием иницирующей системы модификатор - НБЛ с последующим применением полученных партий полибутадиена при производстве ударопрочного полистирола.

Анализ результатов ГПХ позволил установить, что увеличение содержания модификатора в иницирующей системе к изменению характера зависимостей средних молекулярных масс от конверсии не приводит. В то же время, повышение мольного соотношения модификатор : НБЛ понижает уровень среднечисленных ( $M_n$ ) (рис.3) и среднемассовых ( $M_w$ ) (рис.4) молекулярных масс (ММ), при этом динамика изменения  $M_n$  выше, что обуславливает значительное расширение молекулярно-массового распределения.

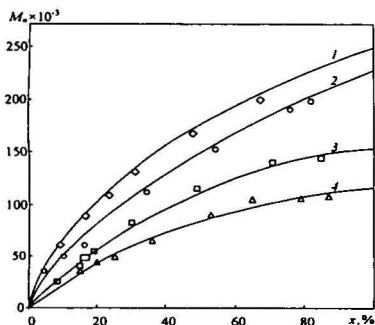


Рис.3 - Зависимость среднечисленной  $M_n$  молекулярной массы полибутадиена от конверсии  $x$  при различных мольных соотношениях модификатор : НБЛ : 0,05:1 (1), 0,1:1 (2), 1:1 (3) и 3:1 (4). Условия см. рис.2

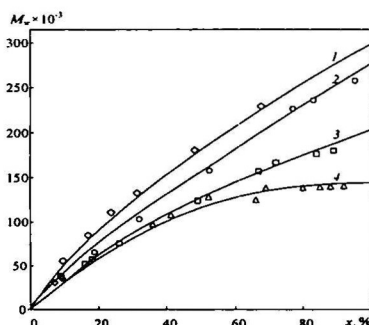


Рис.4 - Зависимость среднемассовой  $M_w$  молекулярной массы полибутадиена от конверсии  $x$  при различных мольных соотношениях модификатор : НБЛ : 0,05:1 (1), 0,1:1 (2), 1:1 (3) и 3:1 (4). Условия см. рис.2

Наиболее интересным с точки зрения изменения молекулярных параметров является заключительный этап полимеризации, т.е. при высокой степени превращения мономера. Для данного этапа выявлено максимальное различие вида полученных зависимостей, так, если для соотношений модификатор : НБЛ равных 0,05 : 1 и 0,1 : 1 она практически линейна, то дальнейшее увеличение содержания модификатора приводит к заметному отклонению зависимостей от линейного закона. Что обусловлено повышением вероятности протекания реакций ограничения роста полимерной цепи. Это также подтверждается видом кривых ММР, полученных на различных этапах полимеризации при варьировании мольного соотношения модификатор : НБЛ (рис.5 а,б). Увеличение мольного соотношения модификатор : НБЛ приводит к расширению молекулярно-массового распределения. Наиболее широкое ММР соответствует максимальному содержанию модификатора в системе. Интересно отметить, отсутствие существенного влияния степени полимеризации на вид кривых молекулярно-массового распределения. Это может свидетельствовать о неизменности соотношения скоростей роста и ограничения полимерной цепи в течение всего процесса полимеризации.

Дополнительную информацию о количественном влиянии модификатора дают результаты расчетов кинетических параметров полимеризации бутадиена при различном соотношении модификатор : НБЛ (таблица 1).

Из представленных данных видно, что увеличение содержания модификатора приводит к значительному повышению начальной скорости процесса полимеризации ( $W_p$ ). Так, изменение мольного соотношения модификатор : НБЛ с 0,05 : 1 до 3 : 1 способствует увеличению  $W_p$  с 0,017 до 2,10 моль/(л·мин), данный эффект, как показали расчеты, обусловлен ростом эффективной константы скорости роста ( $k_p$ ) с 79 до 8633 л/(моль·мин). Необходимо отметить, что зависимости изменения  $k_p$  и  $W_p$  от мольного соотношения модификатор : НБЛ являются экспоненциальными, что говорит об активационном характере наблюдаемых процессов. В тоже время, доля активных центров относительно введенного НБЛ ( $\gamma_a$ ) практически не зависит от содержания модификатора в системе. Таким образом, при увеличении содержания модификатора в системе наиболее вероятно изменение природы активных центров, осуществляющих полимеризацию бутадиена.

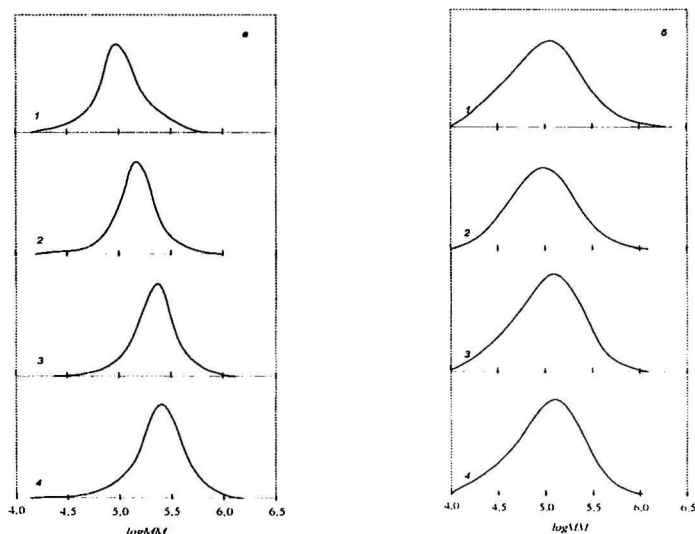


Рис.5 - Вид кривых ММР полибутадиена, полученного при мольном соотношении модификатор : НБЛ равном 0,1 : 1 (а) и 3:1 (б) при конверсии мономера: (а): 32 (1), 52 (2), 83 (3) и 95 % (4); (б): 30 (1), 52 (2), 88 (3) и 92 % (4).

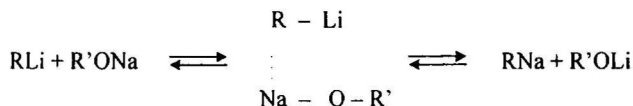
Таблица 1 - Влияние содержания модификатора в реакционной среде на кинетические параметры полимеризации. Условия полимеризации:  $C_{\text{НБЛ}} = 0,00021$  моль/л;  $C_M = 1,3$  моль/л;  $T_p = 70$  °С.

Модификатор : НБЛ (мол.)	$W_p$ моль/(л·мин)	$k_p$ л/(моль·мин)	$\gamma_a$ %
0,05:1	0,017	79,0	79
0,10:1	0,156	680	80
0,25:1	0,177	730	86
0,50:1	0,270	1115	92
1,00:1	0,350	1398	92
2,00:1	0,530	2079	93
3,00:1	2,100	8633	81

Проведенный расчет энергии активации ( $E_a$ ) процесса полимеризации бутадиена в присутствии изучаемой иницирующей системы показал, что увеличение мольного соотношения модификатор : НБЛ с 0,05 : 1 до 3 : 1 снижает  $E_a$  с 115,9 до 29,7 кДж/моль. По всей видимости, модификатор, имеющий в своем составе полярные фрагменты, приводит к изменению степени диссоциации ионных пар, при этом порядок значений  $k_p$  и  $E_a$  позволяет заключить, что часть активных центров, представляющих собой контактные ионные пары, переходят в состояние сольватно-разделенных ионных пар или в свободные ионы.

Данные по микроструктуре образцов полибутадиена, полученные при различных мольных соотношениях модификатор : НБЛ, представлены в таблице 2. Согласно полученным результатам видно, что увеличение концентрации модификатора в системе приводит к росту доли винильных структур, содержание цис-1,4- и транс-1,4- звеньев при этом закономерно снижается, с более высокой для транс-1,4-звеньев динамикой. В случае максимального соотношения модификатор : НБЛ доля 1,2-звеньев достигает значения 69,8 % масс.

Сведения из литературы показывают, что предельные значения содержания винильных структур в полимерах при полимеризации диенов в углеводородах и использовании в качестве модификаторов полярных соединений (аминов, тетрагидрофурана и т.д.) находятся на уровне 40-60 % масс. В тоже время, в случае модификации литийалкилов алкоксидами щелочных металлов эти значения могут достигать 60-80 % масс. Эти данные в совокупности с полученными в настоящей работе результатами позволяют предположить, что при полимеризации бутадиена с использованием иницирующей системы модификатор : НБЛ, помимо изменения степени диссоциации ионных пар возможно протекание следующих реакций обмена:



Повышение содержания модификатора в системе приводит к увеличению вероятности нахождения натрия в качестве противоиона на концах растущих полимерных цепей, что способствует формированию макромолекул обогащенных винильными структурами.

Таблица 2 - Влияние содержания модификатора в реакционной среде на микроструктуру образующегося полибутадиена. Условия полимеризации:  $C_{\text{НБЛ}} = 0,00021$  моль/л;  $C_{\text{м}} = 1,3$  моль/л;  $T_{\text{п}} = 70$  °С.

Модификатор : НБЛ (мол.)	Микроструктура, %		
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2-
0,05:1	38,1	51,5	10,4
0,10:1	35,0	47,9	17,1
0,25:1	35,0	46,0	19,0
0,50:1	32,4	35,8	31,8
1,00:1	23,6	35,1	41,3
2,00:1	18,9	28,6	52,5
3,00:1	15,0	15,2	69,8

В связи с необходимостью проведения процесса с высокой скоростью, отсутствием индукционного периода и получением полибутадиена с содержанием 1,2-звеньев от 11 до 18 %, в качестве одного из стандартных условий установлено молярное соотношение модификатор : НБЛ 0,1 : 1.

Варьирование концентрации иницирующей системы в реакционной среде позволяет целенаправленно влиять на молекулярные характеристики синтезируемого полимера и кинетические параметры процесса. Увеличение содержания иницирующей системы (ИС) в реакционной среде с 0,00014 до 0,00036 моль/л (в пересчете на НБЛ) вызывает повышение скорости процесса с 0,10 до 0,27 моль/л·мин при сохранении вида конверсионных кривых. При этом уровень  $M_n$  и  $M_w$  снижается с  $210 \cdot 10^3$  до  $65 \cdot 10^3$  и с  $310 \cdot 10^3$  до  $105 \cdot 10^3$  г/моль, соответственно. Расчеты показали, что варьирование концентрации иницирующей системы не приводит к изменению эффективной константы скорости роста. В исследованном диапазоне концентраций ИС эффективная константа роста сохраняется на уровне 690 – 710 л/(моль·мин), доля активных центров относительно введенного НБЛ также не претерпевает изменений и составляет 79 – 81 % масс. Увеличение скорости процесса полимеризации бутадиена в присутствии изучаемой иницирующей системы происходит в результате возрастания абсолютной концентрации активных центров в полимеризационной системе.

Результаты анализов микроструктуры образцов полибутадиена, полученных при различном содержании иницирующей системы, показывают, что при изменении содержания ИС в реакционной массе изменений микроструктуры полибутадиена не наблюдается.

**Варьирование концентрации мономера ( $C_m$ )** в пределах от 0,75 до 2,6 моль/л приводит к увеличению начальной скорости полимеризации с 0,090 до 0,327 моль/(л·мин). Независимо от концентрации мономера наблюдается фронтальное инициирование процесса полимеризации. Повышение концентрации мономера при одном и том же времени полимеризации приводит к увеличению выхода полибутадиена.

Расчеты показали, что при изменении концентрации мономера эффективная константа скорости роста и концентрация активных центров в системе практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что при различных концентрациях мономера формируются активные центры с близкими кинетическими параметрами. Линейный характер полулогарифмической зависимости текущей концентрации бутадиена от времени полимеризации свидетельствует о первом порядке реакции полимеризации по мономеру в присутствии инициирующей системы модификатор : НБЛ.

Исследование молекулярных характеристик полибутадиена позволяет установить, что увеличение концентрации мономера в реакционной среде приводит к возрастанию как среднечисленной, так и среднемассовой молекулярной массы. Динамика изменения молекулярных масс близка, что приводит к сохранению индекса полидисперсности и вида кривых ММР.

Анализ микроструктуры образцов полибутадиена, синтезированных в изученных условиях, выявил отсутствие влияния концентрации мономера на соотношение изомерных структур.

**Температура процесса полимеризации ( $T_n$ )** бутадиена на изучаемой литийсодержащей инициирующей системе оказывает значительное влияние на вид конверсионных зависимостей (рис. 6). При температуре процесса 30 °С наблюдается индукционный период продолжительностью порядка десяти минут. Затем конверсия начинает возрастать и за два часа достигает значения 15%. Изменение конверсии во времени на исследованном участке носит практически линейный характер. Увеличение температуры до 50 °С приводит к сокращению продолжительности индукционного периода до 1 – 2 минут и далее конверсионная зависимость имеет характер кривой с насыщением. При температурах 70 и 90 °С индукционный период отсутствует, а конверсия достигает максимального значения за 40 – 60 минут. Наиболее высокое значение конверсии бутадиена при одинаковом времени полимеризации достигается при температуре 90 °С.

Исследование молекулярных характеристик литиевого полибутадиена позволило установить, что наибольшей молекулярной массой характеризуется полибутадиен, полученный при температуре 30 °С. Увеличение температуры полимеризации до 90 °С приводит к снижению среднемассовых и среднечисленных молекулярных масс полибутадиена, и к незначительному расширению полидисперсности. Полученные данные подтверждают наличие реакций ограничения роста полимерной цепи. Ход конверсионной зависимости  $M_n$  близок к линейному (рис. 7), что характерно для анионных систем.



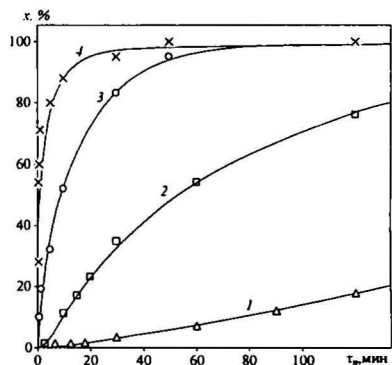


Рис.6 - Зависимость конверсии бутадиена  $x$  от продолжительности полимеризации  $t_p$  при различных температурах процесса: 30 (1), 50 (2), 70 (3) и 90 °C (4). Условия полимеризации: мольное соотношение модификатор : НБЛ : 0,1 : 1;  $C_{\text{НБЛ}} = 0,00021$  моль/л;  $C_M = 1,3$  моль/л

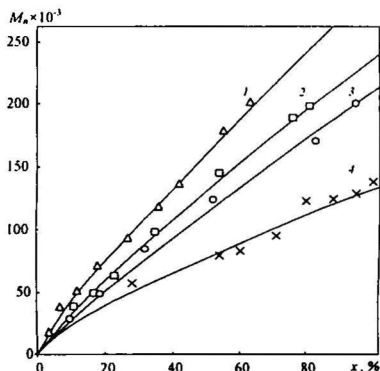


Рис.7 - Зависимость среднечисленной  $M_n$  молекулярной массы бутадиена от конверсии  $x$  при различных температурах процесса: 30 (1), 50 (2), 70 (3) и 90 °C (4). Условия см. рис. 6

Повышение температуры от 30 до 90 °C вызывает существенное увеличение начальной скорости полимеризации, что связано с возрастанием эффективной константы скорости роста цепи. Интересным фактом явилось постоянство концентрации активных центров в системе и, соответственно, доли активных молекул НБЛ, роста цепи, которая сохраняется на уровне 80 % независимо от температуры процесса полимеризации. Энергия активации для изученного процесса определенная в диапазоне температур от 30 до 90 °C составила 103,6 кДж/моль. В целом определенное значение  $E_a$  является характерным для процессов полимеризации, протекающих по анионному механизму на контактных ионных парах.

Таблица 3 - Влияние температуры полимеризации на кинетические параметры. Условия полимеризации: модификатор : НБЛ = 0,1 : 1;  $C_{\text{НБЛ}} = 0,00021$  моль/л;  $T_p = 70^\circ\text{C}$ .

$T_p$ , °C	$W_p$ , моль/л·мин	$k_p$ , л/моль·мин	$\gamma_a$ , %
30	0,00173	7,9	80
50	0,01450	67,0	79
70	0,15600	680,0	81
90	1,45600	6700,0	80

Анализ микроструктуры образцов полибутадиена, полученных при различных температурах, показал (рис. 8), что содержание 1,2-звеньев с увеличением температуры полимеризации в изученном диапазоне снижается с 25 до 15 %. В то же время доля транс-1,4 звеньев и цис-1,4 звеньев повышается.

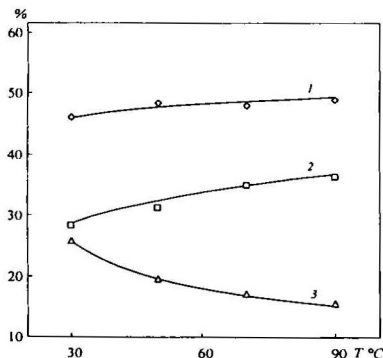


Рис. 8 - Зависимость микроструктуры бутадиена % от температуры полимеризации  $T_p$ : 1,4-транс (1), 1,4-цис (2), 1,2-звенья (3). Условия см. рис. 6

Осуществление полимеризации бутадиена с использованием анионных инициаторов методом непрерывной полимеризации требует введение в реакционную среду агентов передачи цепи. Это необходимо с целью исключения образования макромолекул с ММ более  $10^6$  г/моль, которые выпадают из реакционной среды в виде гель-фракции. Наиболее широкое распространение в промышленности, как агенты передачи цепи, получили алленовые соединения, алкилзамещенные бензолы и альфа-олефины. Нами, как наиболее технологичные и доступные, для испытаний были выбраны толуол и гексен-1.

Исследование молекулярных характеристик позволило установить, что увеличение концентрации толуола в реакционной среде приводит к снижению  $M_n$  (рис.9) и увеличению полидисперсности полибутадиена. Повышение концентрации гексена-1 в реакционной смеси аналогично толуолу приводило к снижению  $M_n$  (рис.10) и расширению полидисперсности. Независимо от природы агента передачи цепи наиболее значительные отклонения от линейности зависимостей среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс от конверсии наблюдаются на конечных стадиях процесса. Действительно, при малых конверсиях (до 10 – 15 %) ММ практически не зависят от содержания толуола или гексена-1 в системе, а при конверсиях мономера более 80 % повышение концентрации толуола от 0,19 до 1,52 моль/л вызывает понижение  $M_n$  полибутадиена в 3,0, а  $M_w$  – в 1,9 раза. Увеличение концентрации гексена-1 с 0,42 до 1,50 моль/л приводит к снижению среднечисленной молекулярной массы в 1,6, а среднемассовой - не более чем 1,3 раза. Можно отметить, что изменение ММ в случае гексена-1 менее выражено, чем при использовании толуола. Данные по изменению  $M_n$  при глубоких конверсиях позволяют предположить, что в изученных условиях толуол является более активным агентом передачи полимерной цепи в сравнении с гексеном-1.

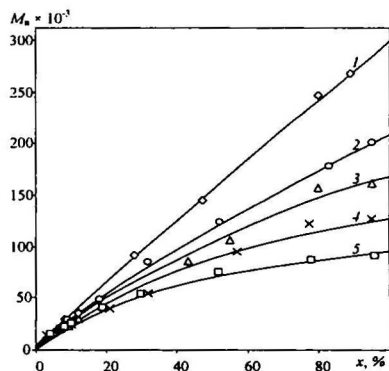


Рис.9 - Зависимость среднечисленной, молекулярной массы  $M_n$  полибутадиена от конверсии  $x$  при концентрации толуола 0,19 (1), 0,46 (2), 0,68 (3), 1,14 (4), и 1,52 моль/л (5). Условия полимеризации: мольное соотношение М-3 : НБЛ=0,1: 1;  $C_{\text{НБЛ}} = 0,00021$  моль/л;  $C_M = 1,3$  моль/л;  $T_p = 70^\circ\text{C}$

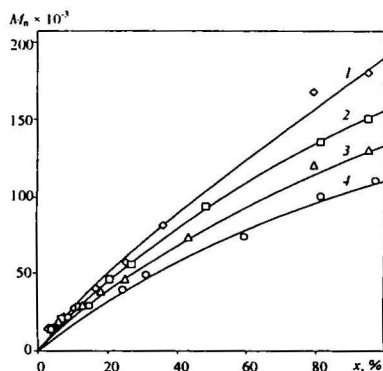


Рис.10 - Зависимость среднечисленной  $M_n$ , молекулярной массы полибутадиена от конверсии  $x$  при концентрации гексена-1: 0,48 (1), 1,08 (2), 1,25 (3) и 1,50 моль/л (4). Условия см. рис.9

С целью количественной оценки активности агентов передачи цепи были проведены расчеты кинетических параметров процесса. Независимо от природы используемого агента передачи цепи, скорость полимеризации сохраняется на постоянном уровне - 0,14 – 0,15 моль/(л·мин). Эффективная константа скорости роста полимерной цепи и доля активных центров от исходного НБЛ также не претерпевают закономерных изменений и находятся на уровне 657 – 719 моль/(л·мин) и 80 – 91 %, соответственно. Рассчитанные величины констант передачи полимерной цепи на толуол и гексен-1 - 0,27 и 0,15 л/(моль·мин), соответственно, подтверждают, что в изученных условиях толуол является более активным агентом передачи полимерной цепи в сравнении с гексеном-1. Поэтому нами для дальнейших испытаний был использован толуол.

Анализ микроструктуры синтезированных образцов полибутадиена показал, что присутствие передатчиков цепи в изученных концентрационных интервалах позволяет получать полимер с необходимым изомерным составом, а именно сохранять заданное соотношение цис-1,4, транс-1,4 и 1,2-звеньев.

С целью изучения влияния ММ и микроструктуры на **пластоэластические характеристики и растворную вязкость ( $\eta$ )** каучука были подготовлены и исследованы две серии образцов полибутадиена, полученных при различных условиях полимеризации:

Серия 1 – представляла собой набор образцов с неизменной микроструктурой (содержание 1,2-звеньев находилось в интервале  $15 \pm 3\%$  масс.) и различной мо-

лекулярной массой, которая варьировалась в диапазоне от  $165 \cdot 10^3$  до  $293 \cdot 10^3$  г/моль.

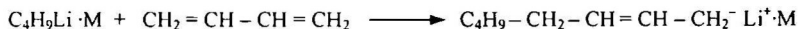
Серия 2 – представляла собой набор образцов с близкой молекулярной массой ( $220 - 240 \cdot 10^3$  г/моль) и различной микроструктурой, содержание 1,2-звеньев составляло 16 – 48% масс.

Было обнаружено, что изменение  $M_w$  от  $165 \cdot 10^3$  до  $293 \cdot 10^3$  г/моль приводит к линейному повышению вязкости по Муни с 20 до 80 ед, при этом хладотекучесть и пластичность закономерно снижаются с 25 до 6 мм/ч и с 0,99 до 0,47, соответственно. Зависимость растворной вязкости от молекулярной массы также имеет линейный характер, а значения  $\eta$  при указанном изменении  $M_w$  находятся в пределах 100-250 мПа·с.

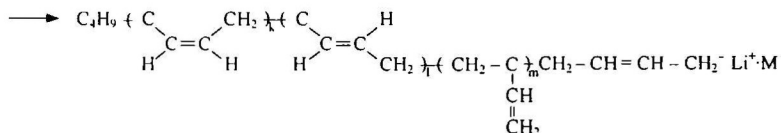
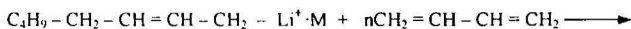
Результаты анализа зависимостей пласто-эластических характеристик образцов полимера с близкой молекулярной массой (и соответственно вязкостью по Муни) показали, что увеличение доли 1,2-звеньев с 16 – 48 % приводит к снижению хладотекучести с 8 до 1,8 мм/ч и пластичности с 0,5 до 0,32. Наиболее вероятно это связано как с уменьшением термодинамического сегмента, так и подвижностью самих макромолекул относительно друг друга. При этом обнаружена тенденция снижения  $\eta$  с увеличением винильных структур в полимере. В виду того, что металлизирование полимерных цепей осуществляется путем замещения аллильного атома водорода, по всей видимости, эффект снижения растворной вязкости полибутадиена при неизменных ММ может быть обусловлен протеканием реакции ограничения роста цепи полимером и, как следствие, образованием разветвленных макромолекул.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить следующий механизм процесса полимеризации бутадиена в присутствии иницирующей системы на основе НБЛ, модифицированного полифункциональными алкоголями натрия и магния:

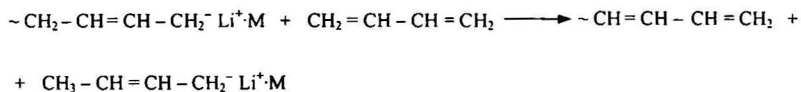
#### 1. Реакция иницирования:



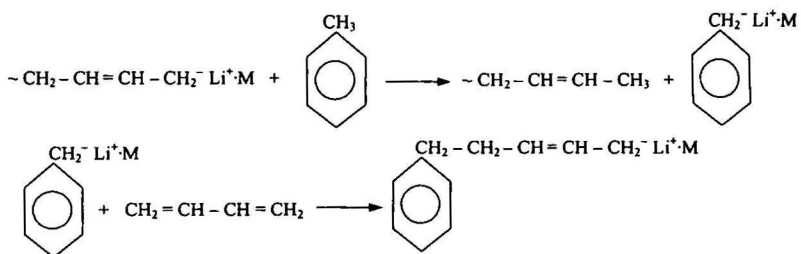
#### 2. Реакция роста цепи:



### 3. Реакция передачи цепи на мономер:



### 4. Реакция передачи цепи на растворитель (толуол):



где: М – модификатор; k, l, m - звенья различной конфигурации ( $n=k+l+m$ ).

В ходе лабораторных исследований определены условия синтеза литиевого полибутадиена с комплексом свойств, оптимальным для его применения при получении ударопрочного полистирола: концентрация ИС (по НБЛ): 0,0002-0,0004 моль/л; молярное соотношение модификатор : НБЛ 0,1 : 1; температура полимеризации: 70 °С; концентрация мономера в реакционной среде: 1,3 моль/л; концентрация толуола в реакционной среде: 0,46 моль/л.

На основании результатов лабораторных исследований были проведены **промышленные испытания по производству опытных партий полибутадиена** с использованием иницилирующей системы на основе н-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния. Получены партии со следующими характеристиками: содержание 1,2-звеньев на уровне 12-13 % масс.; вязкость по Муни – 50-55 ед.; растворная вязкость (вязкость 5 % раствора каучука в толуоле) – 150-155 мПа·с и содержание гелефракции не более 0,02 % масс.

Результаты испытаний **опытных партий каучука при получении ударопрочного полистирола** показали, что использование полибутадиена, полученного в промышленных условиях, позволяет получать пластические массы с высокими

ми физико-механическими показателями: прочность при разрыве, 27,8 – 28,3 МПа; относительное удлинение, 58,1 – 60,8 %; ударные свойства по Изоду, 118,1 – 120,5 Дж/м; прочность при изгибе, 48,7 – 49,1 МПа; глянец под углом 60°, 73,4 – 74,5.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности и кинетические параметры процесса полимеризации бутадиена с использованием иницирующей системы на основе н-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния.

2. Выявлен переход активных центров полимеризации из состояния контактных ионных пар в сольватно-разделенные ионные пары и свободные ионы при увеличении содержания модификатора в системе. Показано, что соотношение модификатор : НБЛ в реакционной среде является ключевым при регулировании характеристик процесса и свойств полибутадиена.

3. Процесс полимеризации бутадиена с использованием иницирующей системы на основе н-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния, осложнен реакциями ограничения роста цепи мономером и растворителем. Определены условия, способствующие повышению вероятности протекания вторичных реакций.

4. Определены условия синтеза полибутадиена с комплексом свойств, оптимальным для его применения при получении ударопрочного полистирола: концентрация ИС (по НБЛ): 0,0002-0,0004 моль/л; молярное соотношение модификатор : НБЛ 0,1 : 1; температура полимеризации: 70 °С; концентрация мономера в реакционной среде: 1,3 моль/л; концентрация толуола в реакционной среде: 0,46 моль/л

5. В промышленных условиях на ОАО "Нижнекамскнефтехим" проведены испытания по производству опытных партий полибутадиена в присутствии иницирующей системы на основе н-бутиллития, модифицированного полифункциональными алкоголятами натрия и магния. Выпущены опытные партии полибутадиена со следующими показателями: содержание 1,2-звеньев на уровне 12- 13 %мас.; вязкость по Муни – 50-55 ед.; растворная вязкость (вязкость 5 % раствора каучука в толуоле) – 150-155 мПа·с и содержание гель-фракции не более 0,02 %мас. Опытные партии бутадиенового каучука использованы при производстве ударопрочного полистирола с высокими физико-механическими показателями.

**Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:**

1. Ахметов, И.Г. Влияние температуры на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-структурные характеристики полибутадиена, полученного на литийсодержащей иницирующей системе / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов, В.С. Глуховской, О.А. Калашникова, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, А.Г. Сахабутдинов // Каучук и резина. – 2009. – №2. – С. 2-5.
2. Ахметов, И.Г. Полимеризация бутадиена на литийсодержащей иницирующей системе: влияние концентрации мономера и катализатора / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов, В.С. Глуховской, О.А. Калашникова, В.Г. Козлов, И.И. Салахов, Э.Ф. Зиганшина // Каучук и резина. – 2009. – №6. – С. 2-4
3. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики литиевого полибутадиена: влияние концентрации толуола и гексена-1 / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов, В.С. Глуховской, О.А. Калашникова, В.Г. Козлов // Каучук и резина. – 2010. – №3. – С. 2-4.
4. Ахметов, И.Г. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики литиевого полибутадиена: влияние концентрации модификатора / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов, О.А. Калашникова, В.С. Глуховской // Каучук и резина. – 2010. – №4. – С. 2-4.
5. Махиянов, Н. Особенности молекулярной структуры полибутадиенов, полученных с помощью литийсодержащей иницирующей системы / Н. Махиянов, И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганов // ВМС. – 2010. – Т(А)52. – №6. – С. 926-934.

**Научные статьи в сборниках и материалах конференций, патенты:**

1. Положительное решение по заявке на изобретение № 2009115523/04 РФ от 23.04.2009., МПК C08F 136/06. Способ получения полимеров бутадиена / Ахметов И.Г., Бурганов Р.Т., Борейко Н.П., Сахабутдинов А.Г., Рухлядев О.В., Милославский Г.Ю., Глуховской В.С., Ситникова В.В., Гильмутдинов Н.Р., Гильманов Х.Х., Бусыгин В.М.; патентообладатель ОАО "Нижнекамскнефтехим".
2. Калашникова О.А. Синтез полибутадиена на литийорганическом инициаторе / О.А. Калашникова, Р.Т. Бурганов, Ю.А. Литвин, В.С. Глуховской // Тезисы докладов XIII международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии", Москва, 2007. – С.68-70.
3. Ахметов, И.Г. Влияние температуры на кинетические параметры процесса полимеризации бутадиена в присутствии литийсодержащей иницирующей системы / И.Г. Ахметов, Р.Т. Бурганов, О.А. Калашникова,

10  
И.И.Салахов // Тезисы докладов XV Международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии", Москва, 2009. – С.65-66.

4. Ахметов, И.Г. Новые литийсодержащие иницирующие системы для производства полибутадиена / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов, В.С. Глуховской, А.Г. Сахабутдинов // Тезисы докладов XV Международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии", Москва, 2009. – С.67-68.
5. Ахметов, И.Г. Новые литийсодержащие иницирующие системы для полимеризации бутадиена / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов, В.С. Глуховской // Тезисы докладов второй Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина-2010», Москва.- 2010. – С.128-129.

Соискатель



Р.Т. Бурганов

Тираж 100 экз.

Заказ № 304

Казанский государственный технологический университет  
Офсетная лаборатория

---

420015,  
г. Казань, ул. К. Маркса, 68